

Steam Activation Behaviors of Oxidatively Stabilized Petroleum-based Pitch Fibers Spun by Melt-blown Method

Chan Kim, Young-Min Kim* and Kap-Seung Yang[♣]

Faculty of Applied Chemical Engineering, Chonnam National University, 300 Youngbong-dong, Buk-gu, Gwangju 500-757, Korea

*Nanotechnics Co., Ltd. Sihwa Industrial Zone 2Ba 103, Jungwang-dong, Siheung-si, Kyungkido 429-450, Korea

[♣]e-mail: ksyang@chonnam.ac.kr

(Received April 16, 2002; accepted June 11, 2002)

Abstract

Short pitch fibers were prepared from petroleum based isotropic precursor pitch by melt-blown technology. The pitch fibers were stabilized in oxidizing condition, followed by steam activations at various conditions. The fiber surface and pore structures of the activated carbon fibers (ACFs) were respectively characterized by using SEM and applying BET theory from nitrogen adsorption at 77 K. The weight loss of the oxidized fiber was proportional to activation temperature and activation time, independently. The adsorption isotherms of the nitrogen on the ACFs were constructed and analyzed to be as Type I consisting of micropores mainly. The specific surface area of the ACFs proportionally increased with the weight loss at a given activation temperature. The specific surface area was ranged 850~1900 m²/g with pores of narrow distribution in sizes. The average pore size was ranged 5.8~14.1 Å with the larger value from the more severe activation condition.

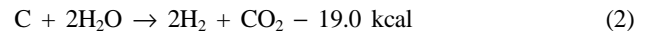
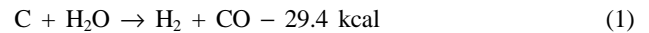
Keywords : *Isotropic pitch, Melt-blown spinning, Steam activation*

1. 서 론

다공성 탄소질 흡착제인 활성탄은 형상에 따라 크게 입상, 분말상, 섬유상으로 구분할 수 있으며, 제조방법, 용도 등에 의하여 다양하게 구분되고 있다. 활성탄의 세공은 그 크기에 따라 ultramicropore(<7 Å), micropore(<20 Å), mesopore(20~500 Å), macropore(>500 Å)로 분류되며 세공의 크기, 형상, 분포 및 비표면적, 표면상태 등의 물리적 인자가 흡착에 영향을 미치는 것으로 알려져 있다[1-4]. 섬유상 활성탄, 즉 활성탄소섬유(activated carbon fiber, ACF)는 입상이나 분말 활성탄에 비해 흡·탈착 속도가 수십에서 수백배 정도 빠르고, 가공성이 우수하여 펠트상, 직물상, 종이상 등의 다양한 형태가 가능하며, 저농도에서 흡착량이 많은 특징을 지니고 있어 고성능 흡착재나 전극재료로 이용되고 있다[3, 5]. 활성탄소섬유는 원료 섬유를 산화성 분위기에서 산화안정화 처리를 한 다음, 탄소화, 활성화하여 얻어지며, 원료로는 셀룰로오스, 폐놀수지, PAN(polyacrylonitrile), 피치 등이 이용되고 있다.

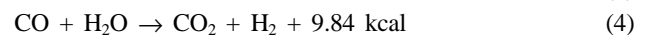
일반적으로 피치계 탄소섬유는 사용하는 전구체(precursor)에 의해 이방성(mesophase)과 등방성(isotropic) 탄소섬유로 구분되며, 이방성 탄소섬유는 탄소화, 흑연화 과정을 거쳐 고성능 탄소섬유(high performance carbon fiber, HPCF)로 제조되며, 등방성 탄소섬유는 탄소화 과정을 거쳐 범용탄소섬유(general performance carbon fiber)나 활성화 과정을 거쳐 활성탄소섬유(activated carbon fiber)로 제조된다.

활성화 방법으로는 수증기나 CO₂, 공기 등을 이용하는 가스 활성화법과 ZnCl₂나 KOH, 인산 등의 탈수성 염류나, 산, 무기 약품을 사용하는 약품활성화법으로 구분할 수 있다. 일반적으로 활성탄소섬유의 제조는 특수한 경우를 제외하고는 수증기에 의한 가스활성화법이 이용되고 있으며, 수증기와 탄소와의 기본적인 반응은 흡열반응으로 750°C 이상의 고온에서 반응이 진행된다. 일반적인 반응은 다음 식 (1)과 (2)로 표현할 수 있다[3].



활성화 기구에 대해서는, 출발 원료내에 함유된 불순물의 촉매작용이나 탄소화된 재료의 기공율의 차이, 2차 반응에 의한 복잡한 결합이 일어나는 등 많은 요인들이 있어 체계적으로 이해는 되지 않고 있는 실정이다.

탄소와 수증기와의 반응은 수소의 존재하에서는 방해받지 않지만, 일산화탄소(CO)에 의해서는 영향을 받는 것으로 알려져 있다. 특히, 이산화탄소(CO₂)의 2차 반응에 의한 탄소추출 과정인 Boudouard 반응도 흡열반응의 하나로 식 (3)과 같으며, 일산화탄소(CO)와 수증기에 의한 이산화탄소의 변환 반응은 발열반응으로 식 (4)와 같다.



용융분사법은 일정 각도를 갖고 서로 마주보는 knife edge의 기류 노즐에 고속의 열풍을 분사하여 방사 노즐에서 토출된 폴리머 용융체와 만나는 점에서 견인력(air drag force)을 이용하여 가는 섬유를 형성시키고 이 섬유를 부직포상으로 집적하여 제조하는 방법이다. 용융분사 방법은 방사된 섬유를 부직포상으로 수거함으로써 공정이 단순화되고, 섬유경을 극세화할 수 있으며, 섬유의 이송과정에서 위약한 피치섬유를 권취할 필요가 없어 생산성이 크고, 제조단가를 낮출 수 있는 장점이 있다. 또한 사질이 되어도 굵은 섬유가 혼입되지 않고 절사된 섬유가 품질에 영향을 미치지 않는다는 제조 공정상의 큰 장점을 지니고 있다.

피치의 용융분사법으로는 메조페이스 피치를 이용하여 섬유를 제조하는 방법[6]과 Matsumoto 등[7]의 콜다르 피치를 원료로 이용한 용융분사법의 보고가 있다. 또한 Watanabe 등[8]은 용융분사법으로 제조된 메조페이스 피치계 탄소섬유의 구조에 대해서 보고하고 있다. 그러나 용융분사방법을 이용하여 등방성 활성탄소섬유를 제조하는 방법에 대한 보고는 많지 않은 실정이다.

따라서, 본 연구에서는 석유계 등방성 피치를 원료로 해서 용융분사 방법을 이용해 피치섬유를 제조하고, 산화안정화한 것을 수증기로 활성화한 연구 결과에 대해서 보고하고자 한다.

2. 실험

2.1. 원료피치

본 실험에 사용한 원료피치로는 East Asia Carbon Fiber Co., Ltd(China)로 부터 제공받은 연화점 255°C, C/H 비율이 1.54, 퀴놀린 불용분(Quinoline insoluble)이 0.45% 함유된 탄소섬유 제조용 석유계 등방성 피치를 사용했다.

2.2. 피치섬유 제조 및 산화안정화

피치섬유는 L/D(length/diameter ratio)가 10인 방사용 노즐 20개가 직렬로 연결되어 있는 용융분사(melt-blown) 방사장치를 사용하여 평균직경 15 μm 의 피치섬유 웹을 얻었다[9]. 얻어진 피치섬유의 산화안정화 반응은 열풍순환로를 사용하여 320°C, 공기중에서 실시하였다[10].

2.3. 활성화

본 실험에 사용된 활성화 장치의 개략도를 Fig. 1에 나타냈다. 활성화 장치는 수증기 공급장치와 전기로, 미반응 수증기를 채취할 수 있도록 구성되어 있으며, 수증기 공급장치로는 3구 플라스크내에 물(H₂O)을 채운후 heating mantle를 사용해 기화하여 반응관내로 유입시켜 포화상태가 되도록 구성하였다. 활성화는 튜브형 전기로를 사용해 실험온도까지 예열한 후 가로 3 cm, 세로 5 cm의 시료지지대 위에 안정화섬유 웹을 0.5~1 g 정도의 직사각형 형태로 올려놓은 후 온도, 시간 등을 달리하면서 활성화 시켰다. 각 실험조건에서 반응이 완료되면 시료를 꺼내 데시케이터 내에 넣어 상온까지 냉각시킨 후 시료의 중량감소를 측정했다.

2.4. 분석

제조된 활성탄소섬유의 비표면적 측정은 비표면적 측정장치(Micromeritics, ASPS 2010)를 사용하여 77 K에서 등온흡착시켜 BET(Brunauer, Emmett, and Teller theory)식에 의한 비표면적, 세공구조, BJH(Barret, Joyner and Halenda)식에 의한 메조포아 분포 등을 계산하였다. 표면구조 분석은 SEM(Scanning Electron Microscopy, Hitachi, S4100)을 사용하여 관찰했다.

3. 결과 및 고찰

Fig. 2에는 본 실험에 사용된 활성탄소섬유의 제조공정을 나타내었다. 레이온계의 활성탄소섬유는 이론적인 전구체 섬유

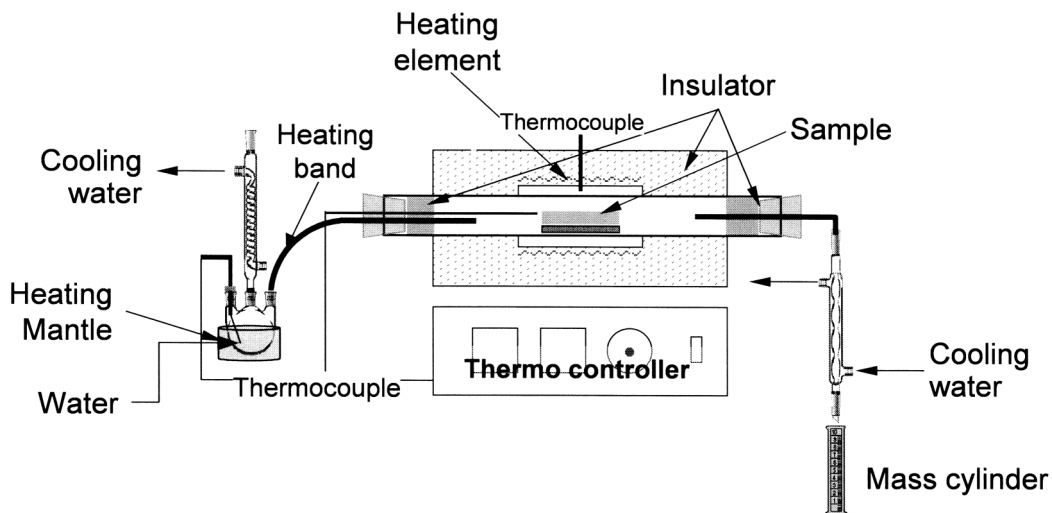


Fig. 1. Apparatus for activation.

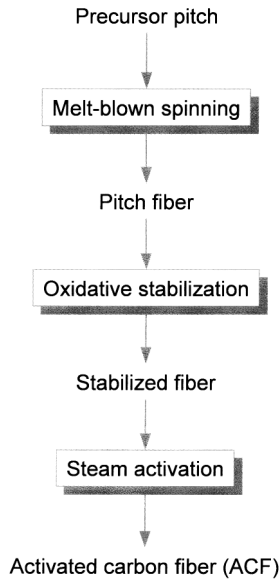


Fig. 2. Experimental procedure.

의 탄소함량이 44.4%[(C₆H₁₀O₅)_n]로 낮아 안정화 과정을 거친 다음 탄소화하여 활성화 수율을 향상시키나, PAN계나 피치계의 경우는 안정화 과정을 거친 다음 바로 활성화하는 것이 일반적인 방법으로 알려져 있다[3]. 이와 같은 방법은 공정상의 단축에 의한 제조원가의 절감에 기인한 것으로 본 실험에서도 안정화 후 활성화하였다.

Fig. 3에는 각각의 온도에서 활성화 시간에 따른 활성화 수율을 나타내었다. 반응온도가 증가할수록 수율이 급격하게 감소하는 것을 알 수 있으며, 반응시간이 증가할수록 활성화 수

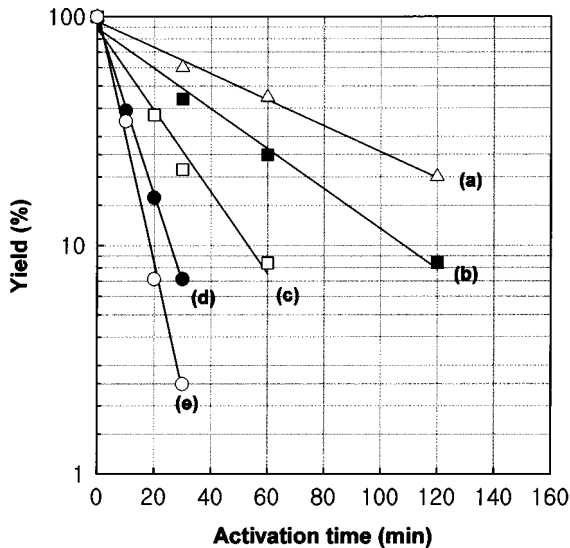


Fig. 3. Steam activation yield of pitch-based stabilized fibers at various reaction times; (a) 750°C, (b) 800°C, (c) 850°C, (d) 900°C and (e) 950°C.

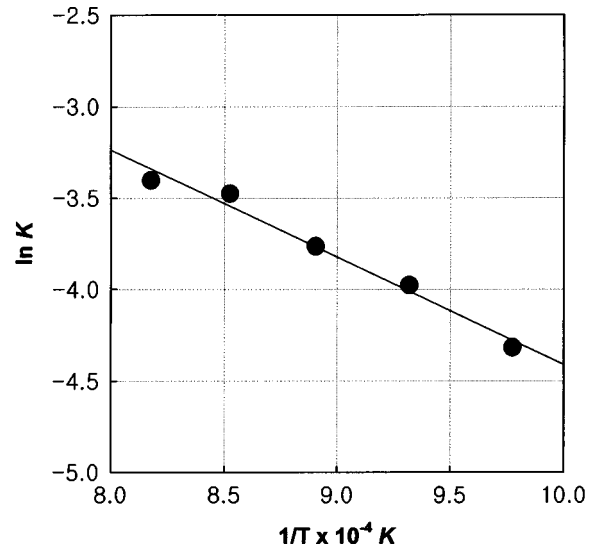


Fig. 4. Arrhenius plot.

율은 감소하였다. 특히, 동일 반응온도에서 수율은 거의 직선적으로 감소하는 것을 나타내 반응속도는 탄소중량에 대해 1차 반응을 나타냄을 알 수 있다.

각각의 온도에서 반응시간별 활성화 반응 초기의 중량감소 속도로부터 얻은 활성화 속도와 온도변화에 대한 관계를 속도 상수 k , 식 (5)와 Arrhenius 식 (6)을 이용하여 Fig. 4에 나타냈으며, 기물기로부터 활성화 에너지를 구하였다.

$$\frac{W}{W_0} = e^{-kt} \tag{5}$$

$$k = Ae^{-E/RT} \tag{6}$$

여기에서 W_0 는 초기중량이며, W 는 시간 t 에서 중량, A 는 잣 음율(frequency factor), e 는 자연대수, R 은 에너지 단위 ($R=8.314 \text{ Jmol}^{-1}\text{K}^{-1}$) 이다.

활성화 시간에 따른 활성화 에너지는 46.35 kJ/mol로 용융 방사된 피치계 섬유와 비교해 매우 낮은 값을 나타냈다. 이와 같은 결과는 활성화 초기 조직이 치밀하지 못한 부분에서 먼저 산화, 기화되고 활성화 반응의 진행과 함께 조직이 치밀한 부분이 산화되어 기화되기 시작된 결과로 추측된다. 즉, 탄소화 중간생성물의 활성화 반응은 결정성이 낮은 탄소가 먼저 반응 탈리하고, 그 표면이 활물질과 반응하는 것으로 생각된다. 보통 활성화하는 경우, 최초 탄소의 가스화 연소가 10% 이상 되는 것이 일반적이며 이 단계에서는 비정질탄소가 우선적으로 가스화 되고 미결정 영역이 영커 기공이 형성된 후, 다음 단계에서 활성화가 계속되어 미결정자가 가스화 되면서 기공이 확장 발달된다. 활성화도(탄소 소모율)가 낮은 경우는 적은 비표면적으로써 균일한 세공을 갖지만, 가스활성화에서 비표면적을 크게 하면 원료탄소의 탄소소모가 현저하게 커져 세공은 불균일하게 되는 경향이 있는 것으로 알려져 있다.

특히, Eom 등[11]은 석유계 납사분해 잔유물(Naphtha Cracking Bottom Oil)을 열처리하여 등방성 피치를 만든 후 Co, Cu, Ag 등의 금속입자를 1 wt.% 함유시켜 방사, 안정화, 1000°C에서 1시간 탄화시킨 후 활성화하여 금속함유 활성탄 소섬유를 제조하였다. 이때 활성화 조건으로는 수증기와 질소 가스의 비율을 0.5 및 2배의 혼합물을 이용하여 활성화했을 경우, 활성화 에너지 값은 사용한 금속에 따라 Co는 93 kJ/mol, Cu는 141 kJ/mol, Ag는 93 kJ/mol의 값을 나타냈다. 또한 Lee 등[12]은 143 kJ/mol, Djuricic 등[13]은 127.3 kJ/mol의 활성화 에너지 값을 보고하였다. 이와 같은 결과는 제조 조건 및 원료에 따른 결과로 생각되며, 본 실험에 사용된 시료의 경우는 안정화만된 시료이고 활물질 또한 포화 스팀만을 사용한 경우이므로 안정화된 섬유의 조직이 치밀하지 못하고, 포화스팀의 활성이 커 낮은 활성화 에너지 값을 나타낸 것으로 생각된다. 연속공정에서 활성탄소섬유를 양산화할 경우, 활성화로 입구와 출구부분에 공기차단을 위한 질소분위기를 형성시키며, 활성화는 포화스팀만을 사용하는 것이 일반적인 방법으로 알려져 있다. 본 실험에서도 양산화를 목표로하여 포화스팀만을 사용하여 안정화 후 활성화 하였으며, 이와 같은 방법은 제조시간의 단축 및 제조원가의 절감에 기여하여 중요한 활성화 조건으로 사료된다.

Fig. 5에는 각각의 온도와 활성화 시간을 달리하여 활성화시킨 시료의 77 K에서 질소흡착에 의해 얻어진 흡착등온곡선이다. 모든 활성화 섬유의 흡착등온곡선은 초기 흡착량이 큰 전형적인 Type I의 곡선에 해당되어 활성탄소섬유에 생성된 기공은 대부분 미세공임을 알 수 있었다[14]. 활성화 온도가 증가할수록 흡착량이 증가하는 경향을 나타냈으며, 가장 낮은 흡착량을 보인 750°C에서 30분 활성화시킨 시료(Fig. 5(a), 40% burn off)의 경우, 상대압(P/P_0)이 0.05일때 150 cm^2/g 을 넘었으며, 가장 높은 흡착량을 보인 900°C에서 30분 활성화시킨 시료(Fig. 5(f), 92.9% burn off)의 경우, 상대압(P/P_0)이 0.35일때 800 cm^2/g 을 넘는 흡착량을 보였다. 특히, 900°C에서 활성화시킨 Fig. 5(f)의 경우는 초기 흡착량이 대단히 크지만 상대압이 0.35가 될 때까지 약간의 기울기를 가지면서 흡착량이 증가하는 경향을 보인다. 이러한 기울기를 나타내는 흡착등온곡선은 미세공(micropore)과 중기공(mesopore)이 발달된 매우 넓은 기공분포를 갖는 것으로 알려져 있다[15]. 따라서 안정화 섬유에 존재하는 활성점의 수가 일정하다고 가정했을 경우, 고온에서 산화반응에 의해 형성된 기공은 저온에서 생성된 기공보다 크다는 것을 의미한다.

Rodriguez-Reinoso 등[16]은 등온흡착곡선의 knee로부터 Type I의 흡착등온곡선을 a, b, c형으로 나누고, a형은 상대압의 변화에 따라 흡착량이 급격히 증가하는 것으로 매우 좁은 크기의 미세공만으로 이루어져 흡착 포텐셜이 커진다고 보고 있다. Fig. 5(a)~(e)까지는 낮은 상대압에서 매우 급격한 흡착량을 가지며, knee를 지난후 상대압축과 거의 평행한 흡착거동을 보이고 있어 Type I의 a에 해당되는 것으로 보이며, Fig. 5(f)는 변곡점에서 완만한 기울기를 보이다가 고압부에서 일정

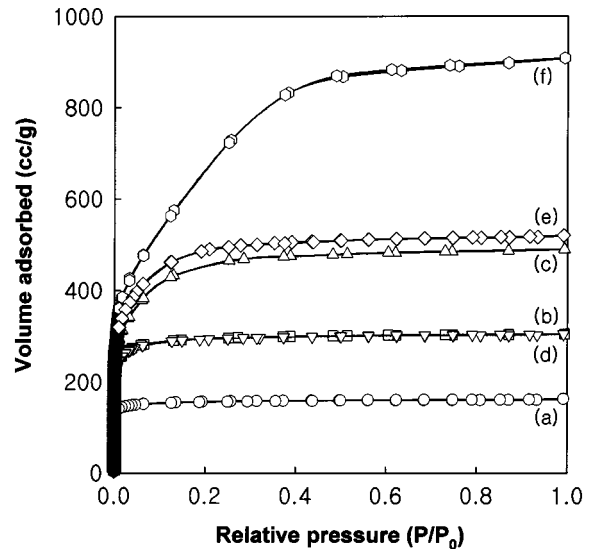


Fig. 5. Nitrogen adsorption isotherms at 77 K for the ACFs; (a) 750°C, 30 min, (b) 800°C, 30 min, (c) 850°C, 30 min, (d) 900°C, 10 min, (e) 900°C, 20 min and (f) 900°C, 30 min.

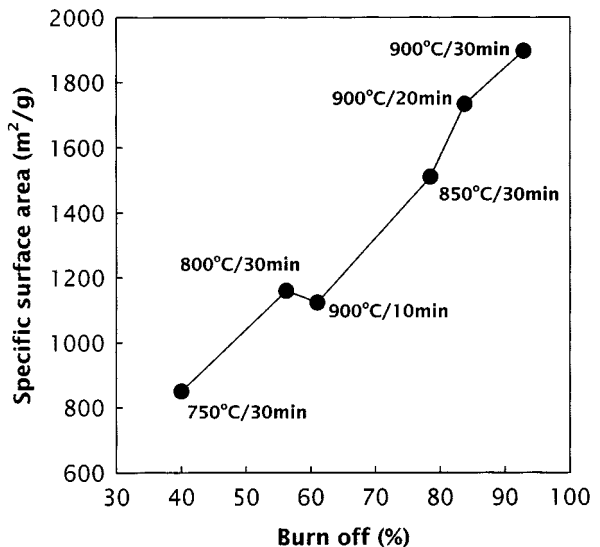


Fig. 6. BET specific surface area of ACFs with respect to burn-off (%).

한 경향을 보이고 있어 Type I의 b에 해당되는 것을 알 수 있었다.

Fig. 6에는 burn-off(%)의 변화에 따른 비표면적과의 관계를 나타내었다. 활성화 온도를 750°C에서 900°C까지 달리하고, 활성화 시간을 30분으로 고정시켰을 경우의 BET 비표면적은 거의 직선적으로 증가하는 것을 알 수 있었다. 800°C에서 30분 활성화한 시료와 900°C에서 10분 활성화한 시료의 경우는 800°C에서 30분 활성화한 시료가 burn-off(%)가 낮음에도 불구하고 BET 비표면적은 1160 m^2/g 으로 900°C에서 10분 활성화 시료의 BET 비표면적, 1124 m^2/g 보다 큰 값을 보여, 낮은

Table 1. Adsorption characteristics of ACFs obtained from stabilized fibers activated at various temperatures and times

Activation temp. (°C)	Activation time (min)	Burn off (%)	BET surface area (m ² /g)	Average pore size (Å)	Pore volume (cm ³ /g)
750	30	40.00	850	5.8	0.44
800	30	56.20	1160	6.7	0.47
850	30	78.52	1511	8.2	0.64
900	10	61.00	1124	6.3	0.47
900	20	83.79	1734	7.8	0.80
900	30	92.87	1897	14.1	1.41

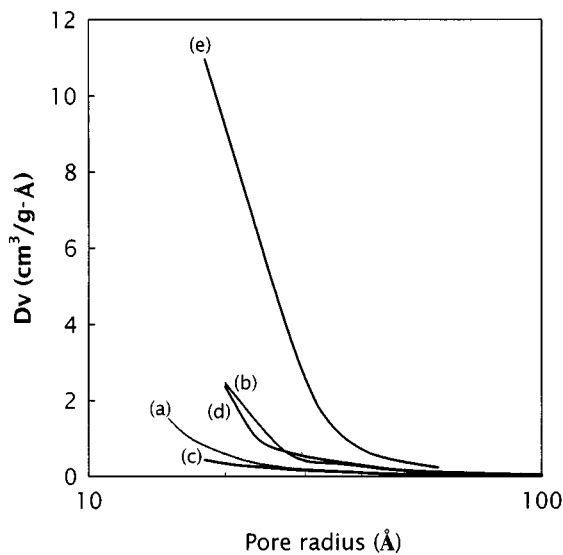


Fig. 7. BJH pore size distributions of the ACFs; (a) 800°C, 30 min, (b) 850°C, 30 min, (c) 900°C, 10 min, (d) 900°C, 20 min and (e) 900°C, 30 min.

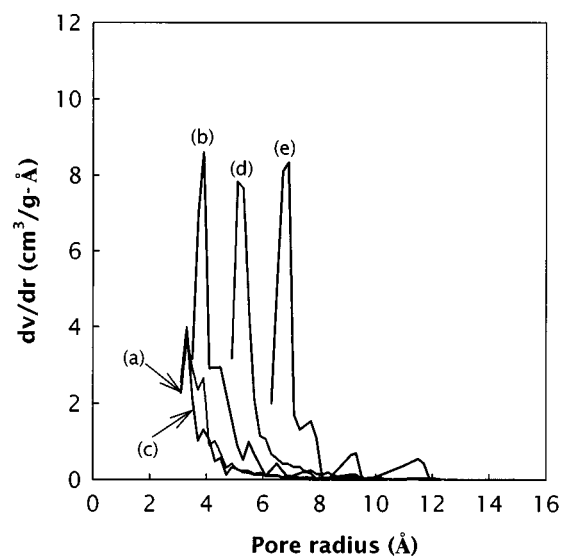


Fig. 8. Micropore size distributions of the ACFs; (a) 800°C, 30 min, (b) 850°C, 30 min, (c) 900°C, 10 min, (d) 900°C, 20 min and (e) 900°C, 30 min.

온도에서 장시간 활성화시킨 경우가 높은 온도에서 단시간 활성화할 때 보다 비표면적을 크게하는데 효과적임을 알 수 있다.

Table 1에는 BET식으로 구한 비표면적, 총기공용적, 평균기공 크기를 정리하였다. 활성화 시간을 30분으로 고정하고, 활

성화 온도를 증가시켰을 경우, 비표면적, 평균기공크기, 총기공용적은 증가하는 것으로 나타났다.

Fig. 7과 Fig. 8에는 BJH(Barret, Joyner and Halenda)식에 의한 중기공(mesopore)의 분포 및 de Boor의 *t*-plot법으로 해석

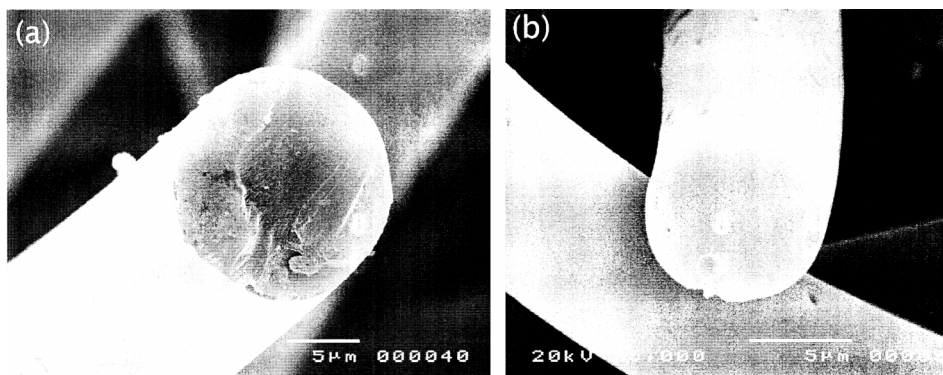


Fig. 9. SEM images of (a) stabilized fiber and (b) activated fiber.

한 미세공(micropore)의 분포를 나타내었다. 활성화 시간을 30분으로 고정시켰을 경우, 중기공 및 미세공의 분포는 활성화 온도가 증가할수록 증가하는 경향을 나타내고 있다. 특히, 900°C에서 30분 활성화한 시료의 경우는(Fig. 5, Table 1 참조) 중기공의 분율이 다른 시료에 비해 월등히 큼을 알 수 있으며, 세공의 크기도 Fig. 8에서와 같이 다른 시료에 비해 월등히 큰 것을 알 수 있다.

Fig. 9에는 320°C에서 안정화한 섬유와 850°C에서 30분 활성화한 시료의 SEM 사진을 나타내었다. 사진에서 알 수 있듯이 표면이 매끄러운 등방성 섬유의 전형적인 단면형상을 나타내고 있으며, 단면직경이 활성화에 의해 감소한 것을 보인다. 일반적으로 피치계 섬유를 탄소화, 흑연화할 경우, 온도 증가와 함께 고밀도화에 의해 직경 감소가 약 20% 정도 되는 것으로 알려져 있다[17]. 즉, 활성화 공정도 탄소화 중간단계로써 이중원소의 계의 방출과 탄소화에 의한 고밀도화 및 활성화 공정에 의한 탄소소모 반응이 동시에 이루어져 안정화 섬유에 비해 활성화 된 섬유의 직경이 감소한 것으로 생각된다.

4. 결 론

등방성 석유계 피치를 용융분사하여 안정화한 후, 750°C에서 950°C 사이의 온도에서 수증기 활성화 한 결과 다음과 같은 결론을 얻었다.

① 동일 반응 온도에서 활성화 수율은 거의 직선적으로 감소하였고, 활성화 반응속도는 1차 반응임을 알 수 있었다.

② 활성화 에너지는 46.35 kJ/mol로 상대적으로 매우 낮아 수증기만을 사용할 경우 매우 급격한 반응이 일어남을 알 수 있었다.

③ 제조된 활성탄소섬유는 Type I의 등온 흡착곡선을 보여 생성된 기공들은 대부분 미세공으로 평가되었다.

④ 활성화 온도 750°C~900°C 범위에서의 BET 비표면적은 850~1900 m²/g이며, 활성화 온도가 증가할수록 비표면적이 증가하는 경향을 나타냈고, 총기공용적은 0.44~1.41 cm³/g의 값으로 측정되었다.

감사의 글

이 연구는 2001년 산업기반기술사업 (주)나노테크닉스 위탁 사업으로 수행되었으며 이에 감사한다.

참고문헌

- [1] Gregg, S. J.; Sing, K. S. "Adsorption, Surface Area and Porosity", Academic press, London, 1982.
- [2] Bansal, R. C.; Donnet, J. B.; Stoekli, H. F. "Active Carbon", Marcel Dekker, New York, 1988
- [3] Tatemoto, H. K., et al., "Application technology of Activated Carbon", Technosystems, Tokyo, 2000
- [4] Jaroniec, M.; Gilpin, R. K. *Carbon* **1993**, 31, 325.
- [5] Randin, J.; Yeager, E. *J. of Electroanal. Chem.* **1975**, 58, 313.
- [6] Nagata et al. USP 5536486 (1996).
- [7] Matsumoto, M.; Yoshida, K. *Tanso* **1993**, 157, 75.
- [8] Watanabe, F.; Korai, Y.; Mochida, I.; Nishimura, Y. *Carbon* **2000**, 38, 741.
- [9] Kim, C.; Lee, S. H.; Kim, Y. M.; Yang, K. S. *Carbon Science* **2002**, 3, 33.
- [10] Kim, C.; Lee, S. H.; Kim, Y. M.; Yang, K. S. *Carbon Science* **2001**, 2, 170.
- [11] Eom, S. Y.; Cho, T. H.; Cho, J. H.; Ryu, S. K. *Hwahak Konghak* **2000**, 38, 591.
- [12] Lee, D. W.; Lee, J. K., Rhee, B. S.; Ryu, S. K. *Hwahak Konghak* **1989**, 27, 777.
- [13] Djuricic, L.; Polovina, M., *4th Int. Carbon Conference, Baden Baden*, **1986**, 332.
- [14] Li, T.; Zheng, X. *Carbon* **1995**, 33, 469.
- [15] Mittelmeijer-Hazeleger, M. C.; Martin-Martinez, J. M. *Carbon* **1992**, 30, 695.
- [16] Rodriguez-Ramos, I.; Rodriguez-Reinoso, F. *Carbon* **1988**, 26, 905.
- [17] Endo, M.; Kim, C.; Karaki, T.; Kasai, T.; Matthews, M. J.; Brown, S. D. M.; Dresselhaus, M. S.; Tamaki, T.; Nishimura, Y. *Carbon* **1998**, 36, 1633.